

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Hideki KAMADA

SERIAL NO: New Application

FILED: Herewith

FOR: POLYVINYL ALCOHOL BINDER FIBERS, AND PAPER OR NONWOVEN FABRIC COMPRISING THEM

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e). Application No. Date Filed
- Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2003-063205	March 10, 2003

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- are submitted herewith
- will be submitted prior to payment of the Final Fee
- were filed in prior application Serial No. filed
- were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- (B) Application Serial No.(s)
 are submitted herewith
 will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

Customer Number
22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)

Kirsten A. Grueneberg
Registration No. 47,297

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 3月10日
Date of Application:

出願番号 特願2003-063205
Application Number:

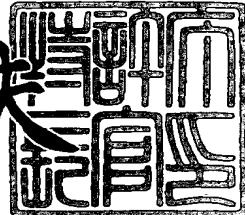
[ST. 10/C] : [JP2003-063205]

出願人 株式会社クラレ
Applicant(s):

2004年 2月10日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 K02139BP00

【提出日】 平成15年 3月10日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 D01F 6/14

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県岡山市海岸通1丁目2番1号 株式会社クラレ内

【氏名】 鎌田 英樹

【特許出願人】

【識別番号】 000001085

【氏名又は名称】 株式会社クラレ

【代表者】 和久井 康明

【電話番号】 03-3277-3182

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008198

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリビニルアルコール系バインダー繊維

【特許請求の範囲】

【請求項1】 繊維の断面充実度が35%以下であり、30℃の水中における繊維の膨潤度が100%以上、かつ溶出量が20%以下であることを特徴とするポリビニルアルコール系バインダー繊維。

【請求項2】 繊維断面が扁平形状をしており、その長辺の長さをA、その長辺の中央部（1/2A）の厚さをB、その長辺の端部より1/4Aの部分の厚さをCとしたときに、 $A/B \geq 3$ かつ $0.6 \leq C/B \leq 1.2$ である請求項1に記載のポリビニルアルコール系バインダー繊維。

【請求項3】 長辺の中央部（1/2A）の厚さをBが $6 \mu\text{m}$ 以下である請求項2に記載のポリビニルアルコール系バインダー繊維。

【請求項4】 ポリビニルアルコール系樹脂が、カルボン酸基、スルホン酸基、エチレン基、シラン基、シラノール基、アミン基、アンモニウム基のいずれかを0.1～1.5モル%共重合されてなる樹脂である請求項1～3のいずれか1項に記載のポリビニルアルコール系バインダー繊維。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、熱風乾燥方式のような高速乾燥や、マルチシリンダー方式の様な低温乾燥等の低熱量の乾燥条件下で溶解可能であり、得られた紙または不織布が高い強力を発現させることを特徴とするポリビニルアルコール系バインダー繊維に関する。

【0002】

【従来の技術】

現在、ポリビニルアルコール（以下PVAと略記する）系繊維は、その水溶性と強い接着性を有するという特徴を生かして、製紙用バインダー繊維として用いられている。PVA系バインダー繊維の十分な接着性は、抄紙工程において繊維が分散した水中で膨潤し、乾燥工程の熱により十分溶解し、乾燥しながら結晶化

することにより達成される。

従来、PVA系バインダー繊維を用いて紙または不織布を製造する場合、乾燥工程において熱ドラム方式のヤンキードライヤーが一般的に使用されている。ヤンキードライヤーは乾燥熱量が大きいため乾燥時にPVA系バインダー繊維が十分に溶解し、接着性を発現する。しかし、近年になって乾燥の効率化や生産性向上のため、エアースルードライヤー等が用いられるケースが増加してきているが、エアースルードライヤーを用いて乾燥した場合、エアースルードライヤーは乾燥時間が短く、また乾燥熱量が小さいため、従来のPVA系バインダー繊維では十分に溶解できず、その結果、十分な接着性を発現できないという問題がある。

【0003】

上記問題点を解決するために一般的に、原料であるPVA系樹脂に低ケン化度の樹脂を用いたり、またはPVA系樹脂にカルボキシル基やスルホン酸基、シリル基、四級アンモニウム塩等のカチオン性基などイオン性の官能基を導入することにより、溶解性を向上させる手法が取られている。

例えば、樹脂の溶解性を向上させるために、PVA樹脂のケン化度を低下させ、かつPVA樹脂の重合度を低下させ溶解性を高める手法が提案されている(特許文献1、2参照)。また、PVA樹脂にシリル基を導入したり、カルボキシル基を導入したり、エチレン基の導入を行うことにより、溶解性および接着強力の向上を達成する技術も提案されている(特許文献3, 4, 5, 6参照)。

このように、従来の技術では、バインダー繊維の接着性向上を達成するために、PVA樹脂の改質を中心とした検討がなされており、これらのバインダー繊維の断面形状は丸断面～繭型をしており、断面充実度は37%以上である。

【0004】

- 【特許文献1】 特開昭51-96533号公報
- 【特許文献2】 特開昭51-96534号公報
- 【特許文献3】 特開昭60-231816号公報
- 【特許文献4】 特開平4-126818号公報
- 【特許文献5】 特開昭58-220806号公報
- 【特許文献6】 特開2003-27328号公報

【0005】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明者らは上記問題点を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、纖維の断面充実度を35%以下にすることで、バインダー纖維の表面積を向上させることにより、熱風乾燥方式のような高速乾燥や、マルチシリンダー方式の様な低温乾燥等の低熱量の乾燥条件下でも高い紙力を発現することが可能であることを見いだした。

【0006】**【課題を解決するための手段】**

すなわち本発明は、単纖維の断面充実度が35%以下であり、30℃の水中における纖維の膨潤度が100%以上かつ溶出量が20%以下であることを特徴とするポリビニルアルコール系バインダー纖維である。

【0007】**【発明の実施の形態】**

断面充実度を35%以下にする手法として、最も効率的なのは扁平形状をとることである。好ましくは、図1に見られるように扁平形状の長辺の長さをA、その長辺の中央部（ $1/2A$ ）の厚さをB、その長辺の端部より $1/4A$ の部分の厚さをCとしたときに、 $A/B \geq 3$ かつ $0.6 \leq C/B \leq 1.2$ であることである。さらに望ましくはBが $6\text{ }\mu\text{m}$ 以下とすることで、接着効率は更に増加する。

もちろん、従来の技術同様にポリビニルアルコール系樹脂にカルボン酸基、スルホン酸基、エチレン基、シラン基、シラノール基、アミン基、アンモニウム基のいずれか1つまたは2つ以上を共重合しても構わない。

【0008】

PVA系バインダー纖維の十分な接着性は、抄紙工程において纖維が分散した水中で膨潤し、乾燥工程の熱により十分溶解し、乾燥しながら結晶化することにより達成される。しかしながら、従来のPVA系バインダー纖維では近年増加傾向のある高速乾燥、低温乾燥など低熱量の乾燥条件では溶解性が不十分なため、十分な接着性を得ることは困難である。従来の技術では、溶解性の向上すなわちその指標である結晶融解温度を低下させるために、前記したようにケン化度の低

下や、変性基導入による結晶サイズ低下を利用したのに対し、本発明では、纖維の断面充実度を大幅に低下させ、接着面積を増大することで紙力の向上を達成している。

本発明のPVA系バインダー纖維の断面充実度は35%以下であり、望ましくは5~30%、更に望ましくは20~30%である。また、扁平形状の因子としては、 $0.6 \leq C/B \leq 1.2$ となる事が望ましい。 $C/B < 0.6$ や $C/B > 1.2$ 以下になるとバインダー纖維の接触点の面積が低下し、効率的なバインダー効果を発現しない。望ましくは $0.8 \leq C/B \leq 1.2$ 、更に望ましくは $0.9 \leq C/B \leq 1.1$ である。

【0009】

また、本発明のバインダー纖維は30℃の水中における纖維の膨潤度が100%以上でなければならない。膨潤度が100%未満であるとバインダーとしての性能が十分に発現しない。よって120%以上が好ましい。

【0010】

本発明において使用されるポリビニルアルコール系樹脂は特に制限はない。例えば、低ケン化PVAやカルボン酸基、スルホン酸基、エチレン基、シラン基、シラノール基、アミン基、アンモニウム基などを共重合していても構わない。ただし、30℃の水中における纖維の溶出量が20%以下としなければならない。溶出量が20%を超えると、歩留まり悪化によるコストアップ、白水（抄紙中に使用する水）への溶出による排水負荷の上昇や、例えば紙にした場合、溶出したPVAの再付着による紙品位の低下（紙が硬くなる）が生じる。望ましくは溶出量10%以下、更に望ましくは5%以下である。

【0011】

本発明で用いられるPVA系バインダー纖維の単纖維の平均纖度に特に制限はないが、通常は0.01~50dtexの範囲で選ばれる。平均纖度が0.01dtexより細い場合は製造が困難となり生産性が低下し、コストアップが問題となる。平均纖度が50dtex以上になると、単纖維が太くなるため、接着性が低下するようになる。好ましくは、0.1~5.0dtexである。本発明の纖維はあらゆる形態で使用することができ、例えばカットファイバー、フィラメ

ントヤーン、紡績糸等としても構わない。

【0012】

本発明で用いるPVA樹脂の重合度については、溶出量の面からは300以上、一方、生産性、コストの面からは3000以下が好ましい。より好ましくは800～2000である。またPVAのケン化度については、PVAの溶出の面から95モル%以上のものが用いられる。PVAのケン化度が95モル%よりも低いと、バインダー使用時のPVAの溶出が著しく、歩留まりの悪化、および排水への溶出等の問題が発生する。また、バインダーとして使用された後も耐水性が極めて低く、特に湿潤条件でバインダー性能が著しく低下する。より好ましくはケン化度96～99.9モル%の範囲である。

【0013】

本発明のPVA系バインダー繊維は、上記したPVA系樹脂を水に対して8～18重量%溶解させ、該ポリマーに対して固化能を有する塩類の水溶液からなる凝固浴中に吐出させ繊維状とした後、2～5倍湿延伸を行い、乾燥することにより得られる。水に溶解するPVA樹脂の濃度が8重量%より低い場合、ノズルから凝固浴中へ押し出した際、固化が遅くなり、単繊維同士が膠着して、分散性が悪化し、生産性の低下によるコストアップにもなる。一方、水に溶解するPVA系樹脂の濃度が18重量%より高い場合、PVAポリマーが溶解した溶液の粘度が高くなり、紡糸が不可能となる。好ましくは10～16重量%である。

【0014】

固化能を有する塩類の水溶液としては、硫酸ナトリウム（芒硝）、硫酸アンモニウム、炭酸ナトリウム等が挙げられる。上記した固化能を有する塩類の水溶液からなる凝固浴中に吐出させ繊維状とした後に湿延伸を行うが、湿延伸倍率が2倍より小さいと正常な紡糸ができず、また一方、湿延伸倍率が5倍を超える延伸を行うとPVA分子の配向が著しく進行するため結晶融解温度が上昇し、得られた繊維は水に対する膨潤度が低下し、バインダーとして機能しなくなる。

【0015】

上記の製造方法にて得られたPVA系バインダー繊維を用いて紙または不織布を製造するが、紙または不織布中の該PVA系バインダー繊維は全固形分に対し

て1～50重量%含んでいることが望ましい。紙または不織布中の該PVA系バインダー纖維の含有量が1重量%よりも少ないと、纖維の構成本数が少ないためバインダーとして機能せず、したがって接着性が発現しなくなる。一方、紙または不織布中の該PVA系バインダー纖維の含有量が50重量%より多いと、バインダーが主体となるため、バインダーの収縮による紙または不織布の表面平滑性の低下や、硬くなる等の品位の低下を招く恐れがある。好ましくは2～30重量%、より好ましくは5～25重量%である。

【0016】

【実施例】

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。なお本発明において、PVA樹脂の重合度、PVAバインダー纖維の溶出量、膨潤度および本発明のPVAバインダー纖維を混合して得られた紙の湿裂断長（WB）、乾裂断長（DB）は以下の測定方法により測定されたものを意味する。

【0017】

[断面充実度]

纖維の断面積をA、その纖維を取り囲む最小円の面積をBとし、以下の式により求める。

$$\text{断面充実度} (\%) = (A / B) \times 100$$

【0018】

[PVAの重合度]

PVA系ポリマーを1～10g／lの濃度（Cv）になるように熱水で溶解して得られた溶液の相対粘度 η_{rel} をJISK6726に準拠して30℃で測定し、下記（1）式より極限粘度 $[\eta]$ を求め、さらに（2）式より重合度PAを算出した。

$$[\eta] = 2.30310g(\eta_{rel}) / Cv \quad \dots \quad (1)$$

$$PA = ([\eta] \times 104 / 8.29) 1.613 \quad \dots \quad (2)$$

【0019】

[PVAバインダー繊維のPVA溶出量測定]

繊維中のPVA樹脂純分が1gとなるように換算量を秤量したのち、30℃の水100ml中に浸漬し、液温を30℃に保ったまま30分静置する。静置後、未溶解部分を除去した上澄み50mlを採取し、水蒸気浴上で蒸発乾固したのち、105℃の乾燥機中で4時間乾燥させ、乾燥後乾燥残分a(g)を計量する。この乾燥残分にはPVAと硫酸ナトリウム等の無機分が含まれるため、さらに500~800℃でPVA成分が完全に無くなるまで焼成する。焼成後、残分b(g)を測定し、下記の式から溶出量を求めた。

$$\text{溶出量 (\%)} = (a - b) \times 200 \quad \text{として求める。}$$

【0020】

[PVAバインダー繊維の膨潤度測定]

繊維中のPVA樹脂純分が1gとなるように換算量を秤量したのち、30℃の水100ml中に浸漬し、液温を30℃に保ったまま30分静置する。繊維分を濾取して、3000rpmの延伸脱水機で10分間脱水する。脱水後の重量(A)を測定する。重量測定の終わったサンプルを105℃の熱風乾燥機中で4時間乾燥させた後、重量(B)を測定する。

$$\text{膨潤度 (\% / PVA)} = [(A - B) / B] \times 100 \quad \text{として求める。}$$

【0021】

[湿裂断長WB、乾裂断長DB]

下記の実施例1~4、比較例1~3の繊維を3mmにカットしたものを繊維純分として20重量部、ガラス繊維(直径9μm、繊維長6mm)を80重量部混合して均一に混合攪拌してスラリーを調整した。かかるスラリーを用いてTAPP I式抄紙機に供給して抄造した後乾燥温度210℃のネット式エアースルードライヤーを用いて乾燥し、秤量40g/m²の紙を製造した。紙の乾裂断長DBは、23℃×50%RH室内で24時間調湿した後、幅15mm、長さ170mmの試料を把持長さ100mm、引張速度50mm/分で測定した強力DS(N)と試料の秤量W(g/m²)より下記式にて求めた。

$$DB(\text{乾裂断長}) = DS / (15 \times W) \times 1000 \quad (N \cdot m / g)$$

また、湿裂断長WBは20℃の水中で24時間吸水させた後、幅15mm、長さ

170mmの試料を把持長さ100mm、引張速度50mm／分で測定した強力WS(N)と試料の秤量W(g/m²)より下記式にて求めた。

$$WB(\text{乾裂断長}) = WS / (15 \times W) \times 1000 \text{ (N} \cdot \text{m/g)}$$

【0022】

[実施例1]

平均重合度1700、ケン化度98.0モル%のPVA樹脂14重量%水溶液からなる紡糸原液を孔数4000、縦30μm×横180μmの長方形のスリット型の紡糸口金より飽和硫酸ナトリウムからなる凝固浴中に吐出させ、第1ローラーで捲き取った後、4倍の湿延伸を行い、定長乾燥機中にて120℃で10分間乾燥させ、纖度1.5d texの扁平状PVA繊維を得た。結果を表1に示す。

【0023】

[実施例2]

平均重合度1700、ケン化度98.0モル%、エチレン含有量5モル%のPVA樹脂14重量%水溶液からなる紡糸原液を孔数4000、縦30μm×横180μmの長方形のスリット型の紡糸口金より飽和硫酸ナトリウムからなる凝固浴中に吐出させ、第1ローラーで捲き取った後、4倍の湿延伸を行い、定長乾燥機中にて120℃で10分間乾燥させ、纖度1.5d texの扁平状PVA繊維を得た。結果を表1に示す。

【0024】

[実施例3]

平均重合度1700、ケン化度99.9モル%のPVA樹脂14重量%水溶液からなる紡糸原液を孔数4000、縦30μm×横180μmの長方形のスリット型の紡糸口金より飽和硫酸ナトリウムからなる凝固浴中に吐出させ、第1ローラーで捲き取った後、4倍の湿延伸を行い、定長乾燥機中にて120℃で10分間乾燥させ、纖度1.5d texの扁平状PVA繊維を得た。結果を表1に示す。

【0025】

[実施例4]

平均重合度1700、ケン化度98.0モル%のPVA樹脂14重量%水溶液からなる紡糸原液を孔数4000、縦 $30\mu\text{m}$ ×横 $450\mu\text{m}$ の長方形のスリット型の紡糸口金より飽和硫酸ナトリウムからなる凝固浴中に吐出させ、第1ローラーで捲き取った後、4倍の湿延伸を行い、定長乾燥機中にて120℃で10分間乾燥させ、纖度 3.8 d tex の扁平状PVA繊維を得た。結果を表1に示す。

【0026】

[実施例5]

平均重合度1700、ケン化度98.0モル%のPVA樹脂14重量%水溶液からなる紡糸原液を孔数4000、縦 $30\mu\text{m}$ ×横 $180\mu\text{m}$ の長方形のスリット型の紡糸口金より飽和硫酸ナトリウムからなる凝固浴中に吐出させ、第1ローラーで捲き取った後、4倍の湿延伸を行い、さらに $15\sim30^\circ\text{C}$ の水中にて定長水洗した後、定長乾燥機中にて120℃で10分間乾燥させ、纖度 1.5 d tex のソルトフリーの扁平状PVA繊維を得た。結果を表1に示す。

【0027】

[実施例6]

平均重合度1700、ケン化度98.0モル%のPVA樹脂18重量%のDM SO(ジメチルスルフォキシド)溶液からなる紡糸原液を孔数20000、縦 $30\mu\text{m}$ ×横 $180\mu\text{m}$ の長方形のスリット型の紡糸口金よりメタノールからなる固化浴中に吐出させ、第1ローラーで捲き取った後、3倍の湿延伸を行った後、定長乾燥機中にて140℃で10分間乾燥させ、纖度 2.2 d tex のソルトフリーの扁平状PVA繊維を得た。結果を表1に示す。

【0028】

[比較例1]

平均重合度1700、ケン化度99.9モル%のPVA樹脂14重量%水溶液からなる紡糸原液を孔直径 $60\mu\text{m}$ 、孔数4000の紡糸口金より飽和硫酸ナトリウムからなる凝固浴中に吐出させ、第1ローラーで捲き取った後、4倍の湿延伸を行い、定長乾燥機中にて120℃で10分間乾燥させ、纖度 1.0 d tex の繭型PVA繊維を得た。結果を表1に示す。

【0029】

[比較例2]

平均重合度1700、ケン化度98.0モル%のPVA樹脂14重量%水溶液からなる紡糸原液を孔直径 $60\text{ }\mu\text{m}$ 、孔数4000の紡糸口金より飽和硫酸ナトリウムからなる凝固浴中に吐出させ、第1ローラーで捲き取った後、4倍の湿延伸を行い、定長乾燥機中にて120°Cで10分間乾燥させ、織度1.0d texの繊型PVA繊維を得た。結果を表1に示す。

【0030】

[比較例3]

株式会社ニチビ製のダンベル型断面形状のソルブロン「NL2003」を用いた結果を表1に示す。

【0031】

【表1】

	断面充実度 (%)	A/B	C/B	B (μm)	膨潤度 (%/P)	溶出量 (%)	DB (N·m/g)	WB (N·m/g)
実施例1	23	6.3	0.97	4.5	182	6.9	4.59	0.34
実施例2	23	6.1	0.97	4.5	154	2.3	4.63	0.78
実施例3	23	6.2	0.99	4.4	143	0.9	2.80	0.38
実施例4	9	16	0.98	4.5	162	3.1	4.48	0.35
実施例5	23	6.1	0.97	4.4	160	1.1	4.22	0.33
実施例6	25	5.5	0.95	4.7	170	3.3	4.32	0.34
比較例1	39	-	-	-	145	1.0	0.35	0.05
比較例2	39	-	-	-	162	3.1	1.52	0.29
比較例3	43	3.7	1.4	7.1	160	10	1.81	0.01

【0032】

【発明の効果】

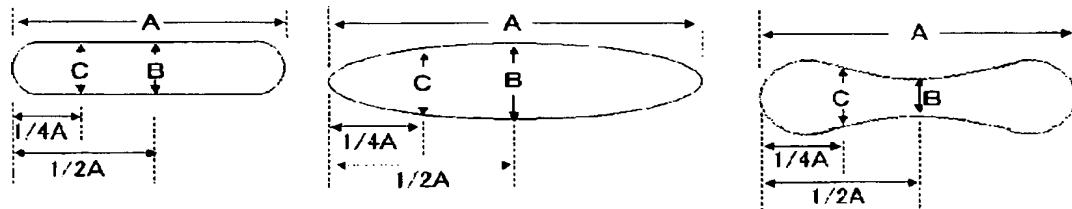
本発明では、単繊維の断面充実度が35%以下であり、30°Cの水中における繊維の膨潤度が100%以上かつ溶出量が20%以下のポリビニルアルコール系バインダー繊維を用いることにより熱風乾燥方式の様な高速乾燥や、マルチシリンドー方式の様な低温乾燥等の低熱量の乾燥条件下でも高強力な紙または不織布を得ることが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 偏平面断面繊維の断面概略図。

【書類名】 図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 热風乾燥方式（エアースルードライヤー）のような高速乾燥設備や、マルチシリンダー方式の様な低温乾燥設備等の低熱量の乾燥条件下でも高い紙力を発現するポリビニルアルコール系バインダー繊維を提供する。

【解決手段】 繊維の断面充実度が35%以下であり、30℃の水中における繊維の膨潤度が100%以上、かつ溶出量が20%以下であることを特徴とするポリビニルアルコール系バインダー繊維。

【選択図】 なし

特願 2003-063205

出願人履歴情報

識別番号 [000001085]

1. 変更年月日 1990年 8月 9日

[変更理由] 新規登録

住所 岡山県倉敷市酒津 1621 番地
氏名 株式会社クラレ